

(19) Japan Patent Office (JP) (11) Patent Application Publication No.

(12) Patent Gazette (A) S64-1749

(51) Int. Cl. ⁴	ID Code	Internal Ref. No.	(43) Publication Date: January 6, 1989
C 08 L 33/12	LJE	7167-4J	
69/00	LPP	6609-4J	
G 02 B 1/04		7915-2H	
G 11 B 7/24		Z-8421-5D	
7/26		8421-5D	

Examination: Not requested No. of claims: 7 (12 pages in total)

(54) Title of the Invention: Thermoplastically Workable Transparent Polymer Mixture and Method for Manufacturing Molded Body

(21) Application No.	S63-137621
(22) Filing Date	June 6, 1988

Priority Claim (32) June 6, 1987 (33) West Germany (DE) (31) P3719239.6

(72) Inventor	Jens-Dieter FISCHER
(72) Inventor	Werner SIOL
(71) Applicant	Rohm GmbH
(74) Agent	Toshio YANO Patent Attorney

What is claim is:

1. A thermoplastically workable transparent polymer mixture comprising an aromatic polycarbonate (A) and a methacrylate copolymer (B), wherein the copolymer (B) comprises:

1. 95 to 5% by weight of methyl methacrylate units and possibly 0 to 40% by weight of other α,β -unsaturated monomer units; and
2. 5 to 95% by weight of acrylic and/or methacrylic ester units having carbocyclic groups in ester groups represented by formula I:



wherein R₁ is H or CH₃, and X is Y or A-Y, Y being a C₅ to C₁₂ cycloalkyl group or a C₅ to C₁₂ cycloalkyl group having one or more alkyl-substituted groups, or a C₆ to C₁₂ aryl group having an alkyl-substituted or an oxyalkyl-substituted group and A, which may be a branched, being a C₁ to C₆ alkylene group or a C₂ to C₄ oxyalkylene group; and

3. the copolymer (B) has a molecular weight exceeding 30,000.

2. The thermoplastically workable transparent polymer mixture according to claim 1, wherein the copolymer (B) comprises up to 40% by weight of styrene and/or α -methyl styrene units.
3. The thermoplastically workable transparent polymer mixture according to claim 1 or 2, wherein the copolymer (B) comprises up to 40% by weight of other acrylic and/or methacrylic ester units.
4. The thermoplastically workable transparent polymer mixture according to any one of claims 1 to 3 wherein the polycarbonate (A) is the polycarbonate of 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane.
5. A method for manufacturing a molded body using the polymer mixture according to any one of claims 1 to 4.
6. The method according to claim 5, wherein the molded body is used for an optical purpose.
7. The method according to claim 5 or 6, wherein the molded body is an optically readable information carrier.

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-1749

⑮ Int. Cl.⁴

C 08 L 33/12
69/00
G 02 B 1/04
G 11 B 7/24
7/26

識別記号

L J E
L P P

庁内整理番号

7167-4J
6609-4J
7915-2H
Z-8421-5D
8421-5D

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月6日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全12頁)

⑭ 発明の名称 熱可塑性加工可能な透明重合体混合物、および成形体の製造法

⑯ 特 願 昭63-137621

⑰ 出 願 昭63(1988)6月6日

優先権主張 ⑱ 1987年6月6日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3719239.6

㉑ 発 明 者 イエンスーデーター ドイツ連邦共和国ダルムシュタット・モースベルクシュト
ー・フィツシャー ラーセ 95
㉒ 発 明 者 ヴェルナー・ジオール ドイツ連邦共和国ダルムシュタット・エーベルシュタッ
ト・ゲルデラーヴェーク 34
㉓ 出 願 人 レーム・ゲゼルシャフ ドイツ連邦共和国ダルムシュタット・キルシエンアレー
ト・ミット・ベシユレ 17-21
ンクテル・ハフツング
㉔ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外1名

明 細 書

1 発明の名称

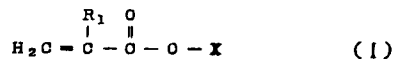
熱可塑性加工可能な透明重合体混合物、および成形体の製造法

2 特許請求の範囲

1. 芳香族ポリカーボネート(A)とメタクリレート共重合体(B)とからなる熱可塑性加工可能な透明重合体混合物において、共重合体(B)が

1. メチルメタクリレート単位95～5重量%および場合により他のα, β-不飽和単量体単位0～40重量%および

2. 式 I :



[式中、R₁ はHまたはOH₃であり、XはYまたはA-Yであり、その際Yは5～12個のO原子を有するシクロアルキル-または1個または数個のアルキル置換基を有するシクロアルキル基であるか、または6～

12個のO原子を有するアルキル-ないしはオキシアルキル置換基を有していてもよいアリール基であり、Aは分枝状であつてもよい、1～6個のO原子を有するアルキレン基か、または2～4個のO原子を有するオキシアルキレン基である]で示される、エステル基中に炭素環状基を有するアクリル-および/またはメタクリルエステル単位5～95重量%からなり、かつ

3. 30000を超える分子量を有することを特徴とする、熱可塑性加工可能な透明重合体混合物。

2. 共重合体(B)が、ステロール-および/またはα-メチルステロール単位40重量%までからなる、請求項1記載の熱可塑性加工可能な透明重合体混合物。

3. 共重合体(B)が、他のアクリル-および/またはメタクリルエステル単位40重量%までからなる、請求項1または2記載の熱可塑性加工可能な透明重合体混合物。

4. ポリカーボネート(A)が、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンのポリカーボネートである、請求項1から3までのいずれか1項記載の熱可塑性加工可能な透明重合体混合物。
5. 請求項1から4までのいずれか1項記載の重合体混合物を使用することを特徴とする、成形体の製造法。
6. 成形体を光学的目的のために使用する、請求項5記載の方法。
7. 成形体が、光学的に読取可能な情報担体である、請求項5または6記載の方法。

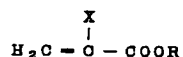
3 発明の詳細な説明 〔産業上の利用分野〕

本発明は重合体混合物に関する。本発明は、特に芳香族ポリカーボネート、殊にビスフェノールAのポリカーボネートとメタクリレート重合体ないしは共重合体とからなる、高い透明性によりすぐれているような重合体混合物に関する。さらに本発明は、成形体の製造法に関する。

び6頁に記載されているように、アクリル-およびメタクリル化合物、たとえばメチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレートおよびシクロヘキシルメタクリレートのホモ-およびコポリマーである。

ポリメチルメタクリレート成形材料、すなわちガラス透明の透明プラスチックは、ビスフェノールAのポリカーボネート、すなわち同様に透明のプラスチックと一緒になつて均一な透明アロイを生じるのではなく、とりわけ特公開47-16063号公報から公知であるように真珠状光沢を有する混合物を生じる。

西ドイツ国特許出願公開第2264268号明細書によれば、ポリカーボネートに、メチルメタクリレート90~75重量%と式：



〔ただし、XはHまたはOHを表わし、Rは4~12個の炭素原子を有する有機基を表わす〕で示されるアルキルアクリレート10~25重

〔従来の技術〕

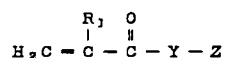
一方の成分として芳香族ポリカーボネートおよび他方の成分としてビニル重合体を含有する重合体混合物は公知である。西ドイツ国特許出願公開第2329585号明細書、第11~12頁の記載によれば、芳香族ポリカーボネートとして2, 2-ビス-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロパンのポリカーボネート、すなわちo, o, o', o'-テトラアルキル化ビスフェノールと、たとえば熱可塑性樹脂としてポリステロールとを混合する場合に、完全に均一で透明なポリカーボネート-成形材料-混合物が得られる。それとは反対に前記明細書の実施例によれば、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン-ポリカーボネート、すなわちビスフェノールAのポリカーボネートとポリステロールとからなる混合物は、2相からなる。これらの混合物中でポリステロールと類似して作用する他の熱可塑性樹脂も、前記西ドイツ国特許出願公開明細書、第5および

量%とからなる共重合体である低分子量を有するアクリル重合体が添加される場合に、改善されたポリカーボネート成形材料が得られる。共重合体添加物の量は、ポリカーボネート組成物の重量の0.01~約50重量%であつてよい。これにより、ポリカーボネートの熔融粘度ないしは混合物の熔融粘度は、透明性を損うことなく、共重合体添加量が増加するにつれて連続的に減少する。

したがってこれらの共重合体は、それらの分子量が記載された相溶性を得るためには相応する共重合体を用いる固有の実験に基づき15000よりも小さくしなければならない重合体可塑剤である。しかしながら、高いポリメタクリレート含量の範囲内でも工業的に重要な特性を有するポリマーアロイを製造するためには、このような共重合体は、熟知のように100000、殊に50000よりも小さい分子重量範囲内で機械的特性が減少するため〔"クンストシュトフ-ハントブーフ(Kunststoff-Handbuch)"、

第Ⅷ巻、ビーベック (Vieweg) / エッサー (Esser) 著：ポリメタクリレート (Polymethacrylate)、第112頁以降参照] 全く不相当である。

ポリカーボネート、たとえばビスフェノール A-ポリカーボネートおよび、アクリル-および/またはメタクリル酸と C₁-C₁₀-アルコールとの単量体エステルと式：



[式中、R₁ は水素またはメチル基を表わし、Y は酸素または基 NR₂ を表わし、その際 R₂ は水素またはアルキル基を表わし、Z は UV-吸収基、すなわち 2-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール基、2-ヒドロキシベンゾ-またはアセトフェノン基または α-シアノ-β, β-ジフェニル基である] で示される UV 吸収単量体とからなる共重合体からなる相溶性重合体混合物は、西ドイツ国特許出願第 P3518538.4 号に記載されている。

クリレートおよび N-フェニルマレイニミドからなる共重合体、およびゴムに対するメチルメタクリレートのグラフト重合体からなる重合体混合物としての熱可塑性成形材料は、欧州特許出願公開第 173146 号明細書によれば相溶性でない。同様に、ポリカーボネートと、メチルメタクリレート / N-フェニルマレイニミドの共重合体および/または EPDM-g-メチルメタクリレート / N-フェニルマレイニミド-共重合体からなる欧州特許出願公開第 144231 号明細書から公知の重合体混合物も、完全に相溶性ではない。

芳香族ポリカーボネート、殊にビスフェノール A のポリカーボネートと、メチルメタクリレート単位と N-シクロヘキシルマレイニミド単位とから構成されているメタクリレート共重合体とからなる熱可塑性加工可能な透明重合体混合物は、西ドイツ国特許出願第 P3709562.5 号に記載されている。メタクリレート共重合体を構成するためには、選択的にもう 1 つの単量体、

ポリカーボネートと、メチルメタクリレートおよび紫外線に対して顕著な吸収力を有しかつたとえばプラスチックの耐光性を殊にそれらを被覆することによつて改善するための光安定剤として使用される単量体の共重合体からなるような、熱可塑性加工することもできる重合体混合物は、極めて特殊にしか使用できない重合体混合物であり、かつ一緒に導入される吸収剤の高い価格の故に、広範囲に使用することのできる熱可塑性加工可能な材料には不相当である。

西ドイツ国特許出願第 P3632946.0 号には、アミド塩素で、もはや顕著な UV 吸収力を有しない環状分子の有機基で置換されているモノマーとしてのメタクリルアミドを有する熱可塑性加工可能なメチルメタクリレート共重合体が記載されている。これらの共重合体は、ポリカーボネート、殊にビスフェノール A-ポリカーボネートと共に、熱可塑性加工可能な透明重合体混合物を形成する。

ポリカーボネート、ステロール、メチルメタ

たとえばとりわけアクリル-ないしはメタクリル酸のシクロアルキル-またはアルキルエステルを 0~40 重量%の量で一緒に使用することができる。これらの重合体混合物は、前記西ドイツ国特許第 P3632946.0 号からの混合物のように、個々の成分、すなわちビスフェノール A-ポリカーボネートまたはポリメチルメタクリレートと比べて、それらの僅かな光屈折および/または減少した吸水性のため、有利には光学樹脂材料として使用することができる。

[発明を達成するための手段]

芳香族ポリカーボネートと N-含有モノマー成分を有するメチルメタクリレート共重合体とからなる重合体混合物はなお、殊に光学樹脂材料としてのそれらの使用に不利な影響を及ぼす性質を示す。これらの混合物を殊に 0% の存在で熱可塑性加工する場合、N-含有重合体材料について既に久しく公知であるように変化が生じ、その際押出成形または射出成形された部

分は黄色に変色する。したがって、芳香族ポリカーボネートと、高割合までのメチルメタクリレートから構成されている重合体とからなる熱可塑性加工可能な透明重合体混合物を見出し、その際メチルメタクリレート重合体は、その他の単体を導入することによつて改善されてポリカーボネートと相溶性になり、かつこうして製造された新規混合物は、これまで出現した不利な性質をもはや有しないという目的が生じた。

本発明の対象は、ポリカーボネートおよび、メチルメタクリレートと、エステル基中に炭素環状基、たとえばシクロヘキシルまたはフェニル基を有するアクリルおよび／またはメタクリルエステルおよび場合によつてその他の単体、たとえばステロールおよび殊にα-メチルステロールまたは別のメタクリルないしはアクリルエステルとを共重合させることによつて製造された重合体からなる相溶性重合体混合物である熱可塑性加工可能な成形材料である。

ポリメタクリレート樹脂として、メチルメタ

クリレート95～5重量%、殊に95～20重量%とエステル基中に炭素環状基を有するアクリル酸および／またはメタクリル酸エステル5～95重量%、殊に5～80重量%とから構成されている共重合体を使用される場合、プラスチック性質を有するガラス透明のポリメタクリレート樹脂とポリカーボネート、たとえばそれ自体耐衝撃性の透明プラスチックに属するビスフェノールAのポリカーボネートとは、配合すると意外にも、相溶性重合体 (Compatible Polymers) に関して、ポリマーハンドブック (Polymer Handbook) 、『第2版、1975年、第Ⅲ巻、第211～213頁から知ることのできる判断基準によれば、相溶性でかつ再びガラス透明の新規プラスチックを生じることができることを見い出された。炭素環状基は、脂肪族または芳香族であり、かつ他の置換基、殊にアルキル基を有することができる。アクリルないしはメタクリル化合物のエステル基中の炭素環状基は、エステル酸素原子に直

接結合しているか、または別の基、殊にアルキレン基を介してこのエステル酸素原子に結合していてもよい。共重合体を製造する場合には、なお別のα、β-不飽和単体、たとえば殊にα-メチルステロールおよび／またはその他のメタクリルないしはアクリル化合物、殊にこれらのエステルを、0～40重量%、殊に2.5～40重量%、とりわけ5～35重量%の量で一緒に使用することができる。

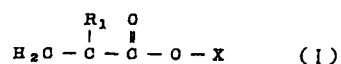
意外にも、本発明による重合体混合物は、全配合範囲にわたり、すなわち芳香族ポリカーボネート(A)：ポリメタクリレート共重合体(B)＝99.1：0.9～0.9：99.1(重量%)の割合の場合に相溶性である。しかしながら、工業的に重要なアロイは、いずれか一方の成分5重量%よりも多く、とりわけ10重量%よりも多くを含有する。

記載した種類のメタクリル酸メチル共重合体とポリカーボネート、たとえば殊にビスフェノールAのポリカーボネートとが高い光学的品質

を有する本発明による相溶性重合体混合物を生じることとは、公知技術水準、殊に公知技術水準で提示された西ドイツ国特許出願公開

第2329585号明細書によれば期待することとはできなかつたし、かつ驚異的である。

ポリカーボネートとポリメタクリレート樹脂との相溶性は、本発明によれば、一般式：



〔式中、R₁はHまたはOHであり、XはYまたはA-Yであり、その際Yは、5～12個のO原子を有するシクロアルキルまたは1個または数個のアルキル置換基を有するシクロアルキル基であるか、または6～12個のO原子を有するアルキルないしはオキシアリル置換基を有するアリール基であり、Aは1～6個のO原子を有する分枝状であつてもよいアルキレン基または2～4個のO原子を有するオキシアリレン基である〕で示されるアクリルおよび／またはメタクリルエステルが、モノマーと

して5～95重量%の量でポリメタクリレート樹脂中に重合導入されていることにより惹起される。

エステル基中に炭素環状基を有するこのようなアクリル-およびメタクリルエステルの例は、シクロペンチルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルメタクリレート、4-ヒューブチルシクロヘキシルアクリレート、4-ヒューブチルシクロヘキシルメタクリレート、3-シクロヘキシルプロピルメタクリレート、フェニルメタクリレート、4-ヒューブチルフェニルメタクリレート、4-メトキシフェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、1-フェニルエチルメタクリレート、2-フェニルエチルアクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート、3-フェニルプロピルアクリレート、3-フェニルプロピルメタクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、2-ナフチルメタクリレートである。

状であつてもよいアルキレン基または2～4個のO原子を有するオキシアルキレン基である]で示される、エステル基中に炭素環状基を有するアクリル-および/またはメタクリルエステル単位5～95重量%、殊に5～80重量%からなり、かつ

3. 30000を超える分子量を有する。

ポリカーボネート(A)は殊に、ビスフェノールAとして公知の2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとホスゲンとの反応生成物である。

共重合体(B)およびこの共重合体に共重合された式Iの単量体は、西ドイツ国特許出願第P3518538.4号に記載されている共重合体および単量体と比べて、これらが340nmのUV範囲内までの光学的に可視の全範囲内に著しい吸収性を有しないことによりすぐれている。

本発明によればポリカーボネート、殊にビスフェノールAのポリカーボネートと相溶性のポ

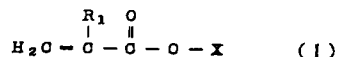
本発明は、

(A)芳香族ポリカーボネートおよび

(B)メタクリレート共重合体

とからなる熱可塑性加工可能な透明重合体混合物に属するものであり、その際共重合体(B)は

1. メチルメタクリレート単位95～5重量%、殊に95～20重量%および場合により他の α , β -不飽和単量体単位0～40重量%、殊に2.5～40重量%および
2. 式I:



[式中、 R_1 はHまたは OH であり、XはYまたはA-Yであり、その際Yは5～12個のO原子を有するシクロアルキル-または1個または数個のアルキル置換基を有するシクロアルキル基であるか、または6～12個のO原子を有する、アルキル-ないしはオキシアルキル置換基を有していてもよいアリール基であり、Aは1～6個のO原子を有する分枝

リメタクリレート樹脂は、有利には実質的にメチルメタクリレートから構成されている。本発明によれば、メタクリレート重合体は5～95重量%の量で、上記の構造Iの共重合されるアクリル-および/またはメタクリルエステル単位を含有する。共重合体は、0～40重量%、殊に2.5～40重量%、とりわけ5～35重量%の量でその他の単位 α , β -不飽和単量体、たとえば：ステロール、 α -メチルステロール、アクリル酸ないしはメタクリル酸またはエステル基中に2～10個のO原子を有するアルキルエステル(ただしアルキル基は分枝状であつてもよい)を含有することができる。

このランダム共重合体の製造は、 α , β -不飽和化合物を重合させるための公知の方法、殊にラジカル重合、たとえば塊状重合または溶液重合または懸濁重合により実施される。このためにはラジカル重合開始剤としてアゾ化合物、たとえばアゾジイソプロピロニトリル、または過酸化物、たとえば過酸化ジベンゾイル、過酸化

ジラウロイル、またはレドックス系を使用することができ、または開始ラジカルを放射線化学的に形成することができる〔ラウツハーゲンチガム (H. Raueh-Puntigam)、フェルカー (Th. Völker) 著の「アクリル-ウント・メタクリルフエアビンドウング (Acryl-und Methacrylverbindungen)」、出版社シュプリンガー (Springer Verlag) 1967年参照〕。

混合物中の重合体の相溶性は、それらの重合度に依存しており、しかも一般に相溶性は重合体の分子量が増大するにつれて減少し、その際混合物は2相ないしは多相となることが公知である。本発明によるポリカーボネート-ポリメタクリレート-アロイを製造するためには、たとえばゲル透過クロマトグラフィまたは散乱光法を用いて測定することのできる30000を超える、約30000~250000、有利に約50000~150000の分子量 M_w (g/mol) を有しかつ DIN 51562 により測定されるそれらの減少した粘度 η_{spec}/c が溶

剤としてのクロロホルム中で18~65 ml/g、有利に30~50 ml/gの範囲内にあるメタクリレート共重合体を使用される。こうして分子量調節された共重合体の製造は殊に、移動調節剤、たとえば殊にそのために公知のメルカプタンの存在で重合させることにより実施される〔フウベン・ワイル (Houben-Weyl) 著の「メトデテン・デア・オルガニッシェン・ヒエミ (Methoden der organischen Chemie)」、第XIV/1巻、第66頁参照〕。それで、たとえばシクロヘキシルメタクリレート5~50重量%および40~45 ml/gの η_{spec}/c を有するメチルメタクリレート共重合体は、全配合範囲にわたりビスフェノールA-ポリカーボネート、たとえば43 ml/gの η_{spec}/c (クロロホルム中で測定) を有するマクロロン (Makrolon[®]) 1189と相溶性である。フェニルメタクリレート100重量%からなるメタクリレート樹脂ないしは主としてメタクリル酸フェニルから構成されたようなメタクリレー

ト樹脂は、ビスフェノールA-ポリカーボネート、たとえばマクロロン (Makrolon[®]) 1189またはマクロロン (Makrolon[®]) 3100と同様に全配合範囲にわたり相溶性である。

本発明によるポリカーボネート相溶性メタクリレート共重合体は、約100~130℃の DIN 53460 により測定されたビカー軟化温度を有するガラス透明の無色成形体に熱可塑性加工することができる。

本発明によるメタクリレート共重合体と相溶性のポリカーボネートとしては、殊に芳香族ポリカーボネート、とりわけビスフェノールAのポリカーボネートが使用される。ビスフェノールAのポリカーボネートは、ガラス透明の強靱なプラスチックであり、たとえばマクロロン (Makrolon[®]) の名称で市販されている。これらのプラスチックを基礎とするカーボネート重合体の分子量、 M_w (上記参照) は、約20000~60000、殊に20000~40000の

範囲内にあり、かつ DIN 53460 により測定されたこれらのプラスチックのビカー軟化温度は、140℃である。

2つの種類のプラスチックを配合することにより、他の、殊に配合前の個々のプラスチックが示すよりも有利な特性を有する透明プラスチック系が得られる。たとえば、高い溶液粘度を材料特性として有するビスフェノールA-ポリカーボネートの熱可塑性加工は、熱可塑性ポリメタクリレート-プラスチックを配合することにより、ポリカーボネートの他の特性が周知のように低分子アクリル重合体を配合することによつて生じるように著しく変えられることなしに容易となる。

約100~130℃の値を有する本発明により使用すべきポリメタクリレート樹脂のビカーによる熱間形状安定性 (DIN 53460 による VET) ないしはこれらと相関するガラス転移温度 T_g (DSC法により測定、「ポリマー・ハンドブック (Polymer Handbook)」、第2版第

Ⅲ巻、第139～141頁参照]は、それらの値が約100℃である常用の市販のポリメタクリレート成形材料のものと比べて著しく高い。

本発明によるアロイは意外にも、全混合範囲ないしは広い混合範囲にわたり、個々のプラスチックのそれ、たとえば殊にポリメチルメタクリレートよりも著しく高く熱間形状安定性のビスフェノールA-ポリカーボネートと比べて、たいがい僅かな温度だけ低いにすぎない熱間形状安定性を示す。

重合体成分(A)と(B)との混合物は、たとえば顆粒として、押出成形または射出成形により、本発明による重合体混合物からなる多種多様の成形体に加工することができる。例としては、板、中空板、光学的目的のための成形体、たとえばレンズまたはプリズムまたは光導波路または反射体、および光学的に脱取可能な情報担体が挙げられる。今日、これらの製造等に使用される重合体材料、たとえばビスフェノールA-ポリカーボネートまたはポリメチルメタクリレ

ートは、光複屈折ないしは吸水性に関する問題を惹起する。この場合に本発明による材料は、窒素含有コモノマーで構成されたメタクリレート共重合体を用いて製造することのできるアロイと比べても明らかな利点を示す。

重合体成分(A)および(B)を含有する溶液を注型することにより、本発明による重合体混合物のシートまたは成形体を製造することができる。

実施例

A. 例1～15:

メタクリレート- (共) 重合体の製造

例 1

メチルメタクリレート(MMA)80重量部とシクロヘキシルメタクリレート(CHMA)20重量部とからなる混合物に、過酸化ジラウロイル(開始剤として)0.2重量部および分子重量調節剤としてドデシルメルカプタン0.7重量部を、攪拌下に添加する。この溶液を、水浴中のシートホース中で、55℃で3時間かつ50℃で

16時間重合させ、かつ最終重合のために乾燥箱中で110℃で3時間熱処理する。こうして得られた、例16～20による重合体混合物の製造のために使用される重合体は、無色で完全に透明である。平均分子量を $M_w=75000$ に、またガラス転移温度 T_g を108℃に決定した。

例 2

MMA78重量部、CHMA20重量部およびシクロヘキシルアクリレート(OHA)2重量部からなる混合物を、過酸化ジラウロイル0.2重量部ならびにドデシルメルカプタン0.7重量部と例1により重合させた。これにより生じる、例21～25による重合体混合物の製造のために使用される重合体は、無色でかつ完全に透明である。平均分子量を $M_w=78000$ に、かつガラス転移温度を $T_g=105℃$ に決定した。

例 3

MMA80重量部; CHMA10重量部および α -メチルスチロール(α -MB)10重量部からなる混合物に、開始剤として2, 2'-ビス-

(ϵ -ブチルペルオキシ)ブタン0.1重量部ならびに ϵ -ブチルペルオクトエート0.4重量部および分子重量調節剤としてドデシルメルカプタン0.8重量部添加する。この溶液を、水浴中でシートホース中で60℃で65時間かつ62℃で24時間重合させ、かつ最終重合のために125℃で10時間熱処理する。こうして得られた、例26～30による重合体混合物の製造のために使用される重合体は、無色で完全に透明である。平均分子量は $M_w=80000$ であり、ガラス転移温度は $T_g=121℃$ である。

例 4

MMA75重量部、CHMA10重量部、 α -MB10重量部およびOHA5重量部からなる混合物中に、開始剤として ϵ -ブチルペルビバレート0.4重量部、2, 2'-アゾビス-(イソブチロニトリル)0.15重量部および過酸化ジラウロイル0.4重量部ならびに2, 2'-ビス-(ϵ -ブチルペルオキシ)ブタンおよび分子重量調節剤としてドデシルメルカプタン0.44重量部を溶

解する。この溶液を、前述の例により水浴中で、65℃で70時間重合させ、かつ最終重合のために乾燥箱中で、100℃で7時間かつ125℃で10時間熱処理する。生じる無色で完全に透明の重合体は、平均分子量 $M_w = 125000$ を有し、かつこれを例31～35による重合体混合物の製造のために使用する。

例 5

MMA 90重量部および4-*t*-ブチルシクロヘキシルメタクリレート10重量部中に、過酸化ジラウロイル0.2重量部ならびにドデシルメルカプタン0.55重量部を溶解する。この溶液を、水浴中でシートホース中で、50℃で8時間重合させ、かつ最終重合のために110℃で3時間熱処理する。例36～40による重合体混合物を製造するために使用される無色で完全に透明の重合体の平均分子量は、 $M_w = 95000$ である。

例 6

MMA 90重量部と3-シクロヘキシルプロピ

これを例46～50による重合体混合物の製造のために使用する。

例 8

分子量調節剤としてドデシルメルカプタン0.3重量部を有する、他の点では例7と同様の溶液を、水浴中のシートホース中で、60℃で17時間重合させ、かつ最終重合のために110℃で12時間熱処理する。例51～55による重合体混合物の製造のために使用されるこの重合体は、無色で完全に透明であり、かつ平均分子量 $M_w = 149000$ を有する。

例 9

PhMA 100重量部中に、過酸化ジラウロイル0.2重量部およびドデシルメルカプタン0.5重量部を溶かす。この溶液を、前記の例により50℃で66時間重合させ、かつ最終重合のために110℃で12時間熱処理する。この重合体は無色透明であり、平均分子量 $M_w = 78000$ を有し、かつこれを例56～60により重合体混合物を製造するために使用する。

ルメタクリレート10重量部との混合物に、過酸化ジラウロイル0.2重量部およびドデシルメルカプタン0.62重量部を添加する。この溶液を、例5により水浴中で、50℃で19時間重合させ、かつ最終重合のために110℃で3時間熱処理する。例41～45による重合体混合物の製造のために使用されるこの重合体は、無色で完全に透明であり、かつ平均分子量 $M_w = 89000$ を有する。

例 7

MMA 75重量部とフェニルメタクリレート (PhMA) 25重量部との混合物中に、過酸化ジラウロイル0.2重量部およびドデシルメルカプタン0.55重量部を溶かす。この溶液を、前記の例により水浴中で、50℃で18時間かつ60℃で22時間重合させ、かつ最終重合のために110℃で3時間熱処理する。この重合体は無色透明であり、平均分子量 $M_w = 84000$ を有し、ガラス転移温度 $T_g = 110^\circ\text{C}$ ならびにビカー軟化温度 $VET = 107^\circ\text{C}$ を有し、かつ

例 10

MMA 60重量部、 α -MS 20重量部ならびにPhMA 20重量部からなる混合物中に、開始剤として*t*-ブチルペルビバレート0.4重量部、2, 2'-アゾビス-(イソブチロニトリル) 0.1重量部、過酸化ジラウロイル0.37重量部、*t*-ブチルペルオクトエート0.3重量部ならびに2, 2'-ビス-(*t*-ブチルペルオキシ)ブタン0.05重量部および分子量調節剤としてドデシルメルカプタン0.55重量部を溶かす。この溶液を、水浴中でシートホース中で、60℃で65時間ならびに65℃で90時間重合させ、かつ最終重合のために110℃で12時間熱処理する。例61～65による重合体混合物の製造のために使用されるこの重合体は、無色で完全に透明であり、平均分子量 $M_w = 89000$ を有し、かつガラス転移温度 $T_g = 117^\circ\text{C}$ ならびにビカー軟化温度 $VET = 112^\circ\text{C}$ を有する。

例 11

MMA 55重量部、 α -MS 20重量部、PhMA

20重量部およびCHA5重量部からなる混合物中に、開始剤として ϵ -ブチルペルピバレート0.4重量部、2, 2'-アゾビス-(イソプロチロニトリル)0.2重量部、過酸化ジラウロイル0.8重量部および2, 2'-ビス-(ϵ -ブチルペルオキシ)ブタン0.05重量部ならびに分子重量調節剤としてドデシルメルカプタン0.45重量部を溶かす。この溶液を、前記の例により65℃で96時間重合させ、かつ最終重合のために100℃で7時間ならびに125℃で10時間熱処理する。この重合体は無色透明であり、平均分子量 $M_w=130000$ を有し、かつこれを例66~70により重合体混合物を製造するために使用する。

例12

MMA45重量部、PhMA45重量部およびブチロール10重量部の混合物に、開始剤として2, 2'-アゾビス-(イソプロチロニトリル)0.2重量部および2, 2'-ビス-(ϵ -ブチルペルオキシ)ブタン0.05重量部ならびに分子

めに使用する。

例14

MMA90重量部と3-フェニルプロピルメタクリレート(3-PPMA)10重量部との混合物に、過酸化ジラウロイル0.2重量部ならびにドデシルメルカプタン0.51重量部を添加する。この溶液を、水浴中でシートホース中で、55℃で3時間ならびに50℃で60時間重合させ、かつ最終重合のために110℃で3時間熱処理する。例81~85により重合体混合物を製造するために使用されるこの重合体は、無色透明であり、ガラス転移温度 $T_g=103^\circ\text{C}$ を有し、かつ平均分子量 $M_w=100000$ を有する。

例15

MMA88重量部、3-PPMA10重量部および3-フェニルプロピルメタクリレート2重量部からなる混合物を、例14の場合と同様に重合させる(同じ開始剤および調節剤および同じ量、ならびに同じ重合条件)。生じる重合体は無色透明であり、かつ平均分子量 $M_w=100000$

重量調節剤として ϵ -ドデシルメルカプタン0.8重量部を添加する。この溶液を、水浴中のシートホース中で、55℃で20時間重合させ、かつ最終重合のために110℃で12時間熱処理する。例71~75により重合体混合物を製造するために使用されるこの重合体は、無色で完全に透明であり、かつ平均分子量 $M_w=102000$ を有する。

例13

MMA90重量部と2-フェニルエチルメタクリレート10重量部とからなる混合物中に、過酸化ジラウロイル(開始剤)0.2重量部およびドデシルメルカプタン0.7重量部を溶かす。この溶液の重合を、前記の例により水浴中で55℃で3時間かつ50℃で16時間ならびに最終重合のために乾燥箱中で、110℃で3時間行なう。こうして得られた重合体は無色透明であり、平均分子量 $M_w=78000$ を有し、ガラス転移温度 $T_g=104^\circ\text{C}$ を有しかつこれを例76~80により重合体混合物を製造するた

を有する。

B. 例16~90

本発明による混合物

例16~20

例1により製造された共重合体を、マクロロン(Makrolon[®])1189と(両者共、顆粒状)、記載された量比で混合し、一軸スクリー混合押出機でバンドとして押出す。バンド試料に対して、視覚試験、DSCによるガラス転移温度 T_g の測定〔¹ポリマー・ハンドブック(Polymer-Handbook)¹、第2版、第Ⅲ巻、第139~141頁参照〕、3mmの厚さの試験小板〔押出成形された小バンドからアンカー(Anker)射出成形機で製造〕に対するDIN53460によるビカー軟化温度VETの測定を実施し、ならびにコフラー装置(Kofler-Heizbank)〔²ヒエミー・インゲンエール・テヒニク(Chem.-Ing.-Tech.)²、1950年、第289頁〕で、混合組成に依存する混合物の相転移(均質→不均質)を規定する曇り点(曇

り温度)を測定する: LCST 特性。〔ポール (D.R. Paul)、¹ ポリマー・ブレンズ・アンド・ミックスチャース (Polymer Blends and Mixtures) ²、1985年、第1〜3頁、出版社マルチヌス・ニエホフ・パブリッシャース (Martinus Nijhoff Publishers)、ドルトレツヒト (Dordrecht)、ボストン (Boston)、ランカスター (Lancaster) 在〕。

例番号	マクロロン/ 共重合体 (重量部)	押出物の外 観	T _g (°C)	VET (°C)	T _{Tr} ±15 (°C)
16	90/10	透明 無色	—	—	224
17	70/30	透明 無色	—	—	219
18	50/50	透明 無色	117	119	226
19	30/70	透明 無色	—	—	246
20	10/90	透明 無色	—	—	>260
比較	マクロロン 1198 共重合体 1	透明 無色	138	138	
		透明 無色	108	110	

上記表および以下の表中の測定データにおける—は、測定が実施されなかつたことを意味す

例番号	マクロロン/ 共重合体	押出物の外 観	T _g (°C)	T _{Tr} ±15 (°C)
26	90/10	透明、無色	—	232
27	70/30	透明 無色	—	214
28	50/50	透明 無色	125	235
29	30/70	透明 無色	—	255
30	10/90	透明 無色	—	>260
比較	共重合体 3	透明 無色	121	

例 3 1 ~ 3 5

マクロロン (Makrolon[®]) 1189 と例 4 により製造された共重合体とを混合し、押出成形しかつ例 2 1 ~ 2 5 により T_{Tr} を調べる。

例番号	マクロロン/ 共重合体 (重量部)	押出物の外 観	T _{Tr} ± 15 (°C)
31	90 / 10	透明、無色	186
32	70 / 30	透明 無色	178
33	50 / 50	透明 無色	175
34	30 / 70	透明 無色	188
35	10 / 90	透明 無色	245
比較	共重合体 4	透明 無色	

る。

例 2 1 ~ 2 5

マクロロン (Makrolon[®]) 1189 と例 2 により製造された共重合体とを、記載された量比で混合し、押出成形しかつ例 1 6 ~ 2 0 により T_{Tr} について調べる。

例番号	マクロロン/ 共重合体 (重量部)	押出物の外 観	T _{Tr} ± 15 (°C)
21	90 / 10	透明、無色	216
22	70 / 30	透明 無色	212
23	50 / 50	透明 無色	218
24	30 / 70	透明 無色	238
25	10 / 90	透明 無色	>260
比較	共重合体 2 (T _g 105 °C)	透明 無色	

例 2 6 ~ 3 0

マクロロン (Makrolon[®]) 1189 と例 3 により製造された共重合体とを混合し、押出成形しかつ例 1 6 ~ 2 0 により T_g および T_{Tr} を調べる。

例 3 6 ~ 4 5

マクロロン (Makrolon[®]) 1189 と例 5 および 6 により製造された共重合体とを、記載された量比で混合し、押出成形しかつ例 2 1 ~ 2 5 により T_{Tr} を調べる。

例番号	マクロロン/例5に よる共重合体 (重量部)	押出物の外 観	T _{Tr} ± 15 (°C)
36	90 / 10	透明、無色	196
37	70 / 30	透明 無色	190
38	50 / 50	透明 無色	186
39	30 / 70	透明 無色	192
40	10 / 90	透明 無色	>260
比較	共重合体 5		

例番号	マクロロン/例6 による共重合体 (重量部)	押出物の外 観	T _{Tr} ± 15 (°C)
41	90 / 10	透明、無色	215
42	70 / 30	透明 無色	182
43	50 / 50	透明 無色	181
44	30 / 70	透明 無色	190
45	10 / 90	透明 無色	>260
比較	共重合体 6	透明 無色	

例 46 ~ 50

マクロロン (Makrolon[®]) 1189 と例 7 に
より製造された共重合体とを、記載された量比
で混合し、押出成形しかつ例 16 ~ 20 により
T_g、VET および T_{Tr} を調べる。

例番号	マクロロン/ 共重合体 (重量部)	押出物の外観	T _g (°C)	VET (°C)	T _{Tr} ± 15 (°C)
46	90/10	澄明、無色	—	—	260
47	70/30	澄明、無色	—	—	250
48	50/50	澄明 無色	119	114	> 260
49	30/70	澄明 無色	—	—	> 260
50	10/90	澄明 無色	—	—	> 260
比較	共重合体 7	澄明 無色	110	107	

例 51 ~ 55

マクロロン (Makrolon[®]) 3100 と例 8 に
より製造された共重合体とを、記載された量比
で混合し、押出成形しかつ例 21 ~ 25 により
T_{Tr} を調べる。

例番号	マクロロン/ 重合体 (重量部)	押出物の外観	T _{Tr} ± 15 (°C)
56	90/10	澄明、無色	223
57	70/30	澄明 無色	216
58	50/50	澄明 無色	225
59	30/70	澄明 無色	240
60	10/90	澄明 無色	> 260
比較	重合体 9	澄明 無色	

例 61 ~ 65

マクロロン (Makrolon[®]) 1189 と例 10
により製造された共重合体とを、記載された量
比で混合し、押出成形しかつ例 16 ~ 20 によ
り T_g、VET および T_{Tr} を調べる。

例番号	マクロロン/ 共重合体 (重量部)	押出物の外観	T _g (°C)	VET (°C)	T _{Tr} ± 15 (°C)
61	90/10	澄明、無色	—	—	235
62	70/30	澄明 無色	—	—	232
63	50/50	澄明 無色	125	118	250
64	30/70	澄明 無色	—	—	> 260
65	10/90	澄明 無色	—	—	> 260
比較	共重合体 10	澄明 無色	117	112	

例番号	マクロロン/ 共重合体 (重量部)	押出物の外観	T _{Tr} ± 15 (°C)
51	90/10	澄明、無色	224
52	70/30	澄明 無色	229
53	50/50	澄明 無色	240
54	30/70	澄明 無色	> 260
55	10/90	澄明 無色	> 260
比較	共重合体 8	澄明 無色	
比較	(マクロロン [®]) 3100 (T _g 148 °C)	澄明 無色	

例 56 ~ 60

マクロロン (Makrolon[®]) 1189 と例 9 に
より製造された共重合体とを、記載された量比
で混合し、押出成形しかつ例 21 ~ 25 により
T_{Tr} を調べる。



例 66 ~ 75

マクロロン (Makrolon[®]) 1189 と例 11
および 12 により製造された共重合体とを、記
載された量比で混合し、押出成形しかつ例 21
~ 25 により T_{Tr} を調べる。

例番号	マクロロン/例11 による共重合体 (重量部)	押出物の外観	T _{Tr} ± 15 (°C)
66	90/10	澄明、無色	197
67	70/30	澄明 無色	186
68	50/50	澄明 無色	217
69	30/70	澄明 無色	240
70	10/90	澄明 無色	> 260
比較	共重合体 11	澄明 無色	

例番号	マクロロン/例12 による共重合体 (重量部)	押出物の外観	T _{Tr} ± 15 (°C)
71	90/10	澄明、無色	208
72	70/30	澄明 無色	196
73	50/50	澄明 無色	207
74	30/70	澄明 無色	236
75	10/90	澄明 無色	> 260
比較	共重合体 12	澄明 無色	

例 76 ~ 85

マクロロン (Makrolon[®]) 1189 と例 13 および 14 により製造された共重合体とを、記載された量比で混合し、押出成形しかつ例 16 ~ 20 により T_g および T_{Tr} を調べる。

例番号	マクロロン/例13 による共重合体 (重量部)	押出物の外観	T_g (°C)	$T_{Tr} \pm 15$ (°C)
76	90/10	澄明、無色	—	223
77	70/30	澄明 無色	—	212
78	50/50	澄明 無色	115	219
79	30/70	澄明 無色	—	243
80	10/90	澄明 無色	—	> 260
比較	共重合体 13	澄明 無色	104	

例番号	マクロロン/例14 による共重合体 (重量部)	押出物の外観	T_g (°C)	$T_{Tr} \pm 15$ (°C)
81	90/10	澄明、無色	—	207
82	70/30	澄明 無色	—	194
83	50/50	澄明 無色	112	206
84	30/70	澄明 無色	—	228
85	10/90	澄明 無色	—	> 260
比較	共重合体 14	澄明 無色	103	

例 86 ~ 90

マクロロン (Makrolon[®]) 1189 と例 15 により製造された共重合体とを、記載された量比で混合し、押出成形しかつ例 21 ~ 25 により T_{Tr} を調べる。

例番号	マクロロン/ 共重合体 (重量部)	押出物の外観	$T_{Tr} \pm 15$ (°C)
86	90/10	澄明、無色	192
87	70/30	澄明 無色	186
88	50/50	澄明 無色	192
89	30/70	澄明 無色	218
90	10/90	澄明 無色	> 260
比較	共重合体 15	澄明 無色	

代理人 弁理士 矢野 敏 雄

